

1D12

(Keynote)

水銀安定同位体比変動を指標とした水銀の起源およびヒト曝露解析の有効範囲

○板井啓明^{1,2,3} 田辺信介¹

(¹ 愛媛大沿岸環境研, ² フランス国立科学研究センター, ³ 国立水俣病総合研究センター)

【はじめに】 水銀安定同位体地球化学は、重元素安定同位体比分析技術の発展に伴い研究が進み、近年では環境動態解析ツールとしての成熟度が高まりつつある¹。水銀は環境中で様々な酸化還元反応により動態が変化し、大きな質量依存同位体分別(MDF)を示す。また、光化学反応に敏感な非質量依存同位体分別(MIF)を示すため、ユニークなトレーサーとして利用できる。地球表層の各種リザーバーにおける水銀は、固有の安定同位体比分布を有し、研究対象によっては起源やプロセス解析に応用できる可能性がある¹。しかし、発生源から環境毒性学的に重要な研究対象(ヒト・魚など)に至るまでに、水銀は石炭・鉱石(一次供給源)や元素状水銀(鉱石由来)の産業利用にともなう揮発(IND_{vol})、大気圏における酸化(AT_{ox})、海洋におけるメチル化(MAR_{met})・脱メチル化(MAR_{dmet})、海洋食物網における濃縮(BIO_{acc})・代謝(BIO_{mtb})、ヒトへの取り込み(HM_{int})といったプロセスを経るため、安定同位体比は様々に変化する。近年の水銀安定同位体比データの充実に加え、大気海洋モデルとのリンクから、そのトレーサビリティに関する検討が進んできた^{2,3,4}。本講演では、独自データとして北西太平洋のカツオ試料における水銀安定同位体比分布を示し、既存研究で報告された各種リザーバーにおける MDF 指標と MIF 指標の変動幅・同位体分別挙動との比較を通じ、ソース解析・ヒトへの曝露源解析における水銀安定同位体比の有効範囲について検討する。

【方法】 愛媛大学 es-BANK に冷凍保存されたカツオ試料のうち、赤道近傍域、黒潮流域、北太平洋亜寒帯流域で採取された計 70 試料について、筋肉中の水銀安定同位体比を測定した。分析には還元気化型試料導入装置を接続したマルチコレクタ型誘導結合プラズマ質量分析計(CV-MC-ICP-MS, Thermo Scientific, Neptune)を用い、水銀標準溶液 NIST3133 に対する MDF 指標($\delta^{202}\text{Hg}$)と MIF 指標($\Delta^{199}\text{Hg}$)を算出した。分析は、フランス国立科学研究センター・トゥールーズ地球環境科学研究所で実施した。

【結果と考察】・MIF を利用した解析: 既存の研究では、天然試料における $\Delta^{199}\text{Hg}$ は -5.2~+5.8‰ の変動が報告されているが、大半の試料は $\pm 1\%$ の範囲に収まることが知られている¹。顕著に高い $\Delta^{199}\text{Hg}$ を示すのは魚類であり、低い $\Delta^{199}\text{Hg}$ を示すのは極域の氷雪である。実際に、本研究におけるカツオ中 $\Delta^{199}\text{Hg}$ は +1.79~+3.79‰ と高い値の範囲で変動した。魚類中に記録された高い $\Delta^{199}\text{Hg}$ は、海洋中で生成したメチル水銀の光還元により生じると考えられている⁵。この過程における MIF と比較すると、一次供給源の $\Delta^{199}\text{Hg}$ の変動幅は小さく^{3,4}、また IND_{vol}、AT_{ox} における MIF も小さい²。そのため、魚類中の $\Delta^{199}\text{Hg}$ は、海洋沈着~生物濃縮(MAR_{met}、MAR_{dmet}、BIO_{acc}、BIO_{mtb})の化学プロセス解析には有効だが、一次供給源の同定に用いるのは困難と考えられる。

HM_{int}については、毛髪を指標として用いる場合、曝露源-毛髪間での MIF は認められないことが報告されている^{6,7}。日本人の主要な水銀曝露源は魚介類であると考えられており、魚介類中総水銀の $\Delta^{199}\text{Hg}$ は生息深度等によって大きな変動を示すことから、ヒト毛髪中の $\Delta^{199}\text{Hg}$ は曝露解析に利用できる可能性がある。また、本研究のカツオの場合、同一魚種であっても海域間で

有意に異なる $\Delta^{199}\text{Hg}$ を示した。したがって、曝露源が限定される系においては、食品の産地などについても MIF から情報を得られる可能性がある。

・ **MDF を利用した解析**: 既存の研究では、天然試料における $\delta^{202}\text{Hg}$ は -4.3 – $+3.3\text{‰}$ の範囲で変動が認められている。本研究のカツオにおける $\delta^{202}\text{Hg}$ は -0.41 – $+0.93\text{‰}$ の範囲で変動した。天然試料の変動幅を考慮すると、カツオ中 $\delta^{202}\text{Hg}$ の変動幅は $\Delta^{199}\text{Hg}$ よりも小さいと言える。カツオ中 $\delta^{202}\text{Hg}$ と一次供給源との関係を解析するには、各プロセスにおける MDF の程度を細かく評価する必要がある。MDF は食物網を介した生物濃縮(BIO_{acc})で生じるという報告があるが⁸、飼育実験ではこの変化は小さいと指摘されている⁹。したがって、生物体内の代謝による MDF については、更なる実験的研究が必要である。また、 MAR_{met} 、 MAR_{dmet} については、微生物反応を介した場合に MDF が起こることが知られている^{10,11}。これらのプロセスを加味して同位体比を解析するには、現状の海洋におけるメチル水銀動態の理解がまだ十分でない。逆に同位体比変動からメチル水銀動態に制約を与える事が期待されている段階である。

大気放出～海洋沈着に関しては、大気や降水の同位体比データが蓄積されてきており、主要な一次供給源(石炭・辰砂など)の間で $\delta^{202}\text{Hg}$ が統計的に有意な差を示すこと、石炭の $\delta^{202}\text{Hg}$ も産地によってある程度変化することがわかっている。一次供給源の同位体比変動が大きいいため、MIF と比較すると、MDF の方が大気放出～海洋沈着における化学プロセスの解析には有効である。ただし、揮発後の AT_{ox} における MDF により各水銀化学形態の $\delta^{202}\text{Hg}$ が変化するため、時空間的に高密度でかつ化学形態別のサンプリングが必要である。

HM_{int} については、食物源と毛髪中 MDF の間に約 2‰ の同位体分別が認められている^{6,7}。ヒト体内での代謝過程で同位体分別が生じていると考えられ、この過程での同位体分別の定量化が必要である。

【結論】 海洋における水銀のメチル化・脱メチル化は大きな MDF・MIF を伴うため、海洋生物試料の同位体比から直接一次供給源を探ることは困難である。ただし、大気放出～海洋沈着までのプロセスには、別途安定同位体比を使って制約を与えられる可能性があり、各段階における同位体比データを蓄積することで、総合的な解析を進めれば、濃度データだけでは判明しえない様々な情報を得ることができると考えられる。同位体分別に関わる重要な未知パラメータは多く残されており、実験研究と観測研究の一層の進展により、水銀安定同位体比の有効範囲がより明確になると予察される。また、近年発展している水銀化合物ごとの同位体比分析や¹²、メチル水銀の炭素安定同位体比分析¹³、偶数質量核種の MIF なども^{14,15}、データの蓄積によりその有効性が明らかになると期待される。

【謝辞】 本研究は、日本生命財団平成 25 年度若手研究員・奨励研究助成 (助成 No. 04)および日本学術振興会海外特別研究員制度の支援を受けて実施された。分析には CNRS-GET の Jeroen Sonke 博士、David Point 博士の協力を得た。

【参考文献】

1. Blum et al., 2014 *Annu. Rev. Earth Plan. Sci.*; 2. Sun et al. 2014 *Chem Geol.* 3. Sun et al., 2015 *ES&T*; 4. Sun et al., 2016 *Elementa*; 5. Blum et al., 2013 *Nat. Geosci.* ; 6. Laffont et al., 2009 *ES&T*; 7. Perrot et al., 2012 *ES&T*; 8. Kwon et al., 2012 *ET&C*; 9. Sherman et al., 2013 *ES&T*; 10. Rodriguez-Gonzalez et al. 2009 *ES&T*; 11. Kritee et al. 2008 *ES&T*; 12. Masbou et al., 2013 *Anal. Bioanal. Chem.*; 13. Masbou et al., 2015 *Anal. Chem.*; 14. Chen et al., 2012 *GCA*; 15. Enrico et al., 2016 *ES&T*

○中川書子¹、松本佳海¹、小幡祐介¹、伊藤昌稚¹、角皆潤¹
(¹名古屋大学 大学院環境学研究科 地球環境科学専攻)

【はじめに】 硝酸 (NO_3^-) は、水環境中の一次生産を制限する重要な物質である。このため、多様な湖沼や内湾などにおいて NO_3^- 濃度がモニタリングされているが、一次生産に対する NO_3^- の影響を考える場合には、濃度よりも循環速度、すなわち硝化などを通じた供給速度や同化や脱窒などを通じた除去速度の方が、各水環境のパラメーターとしてより重要である。Tsunogai et al. (2011) は、水環境中の NO_3^- の三酸素同位体組成 ($\Delta^{17}\text{O}$ 値) を指標に用いることで、培養を行わずに水環境中の窒素循環速度が定量できることを示した。この $\Delta^{17}\text{O}$ 法は、これまで貧栄養湖や中栄養湖に適応され、窒素循環速度の定量に利用されてきた。本研究では、新たに酸栄養湖に対して $\Delta^{17}\text{O}$ 法を適用し、窒素循環速度を定量することに挑戦した。

【方法】 対象とした湖は、福島県の猪苗代湖 (表面積: 103.3 km^2 、最大水深: 94.5 m) である。この湖は、酸性の河川水が流入する影響で湖水の pH が低く、 NO_3^- などの窒素栄養塩が豊富であるにも関わらず、年間を通して一次生産による消費がほとんど進行しない酸栄養湖である。ただし、近年の猪苗代湖は pH が 6.8 程度と中性であり、酸栄養湖から中栄養湖へ推移しつつある湖と考えることができる。そのため、猪苗代湖は、湖内の一次生産が年々活発化している可能性が示唆されている。試料採取は、2014 年および 2015 年の 6 月と 9 月に行い、各層の NO_3^- 濃度と同位体組成 ($\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 、 $\Delta^{17}\text{O}$ 値) を定量した。酸栄養湖は $\Delta^{17}\text{O}$ 値の鉛直分布や時間変化、季節変化が極めて小さいため、測定回数を多くすることによって精度を高め、窒素循環速度を算出した。また、 $\Delta^{17}\text{O}$ 法で得られた結果の確度を、従来法である ^{15}N 培養法と比較して検証するため、一部の試料は ^{15}N ラベルした NO_3^- を添加して培養した上でろ過を行い、ろ紙上に集めた有機態窒素の $\delta^{15}\text{N}$ 値を測定し、 NO_3^- 同化速度を算出した。

【結果と考察】 湖内の NO_3^- 濃度は、両年とも 6 月から 9 月にかけて表層で $6 \mu\text{mol/L}$ 程度減少し、湖内の一次生産による消費の進行を示唆した。一方、 $\Delta^{17}\text{O}$ 値の鉛直分布は、全層でおよそ $+3.3\%$ と一定であった。 $\Delta^{17}\text{O}$ 法を用いて定量した窒素循環速度の平均値や季節変化から、湖内の同化反応は夏季に集中していることが分かった。また、一年間で除去される総 NO_3^- 量は湖水中に存在する全 NO_3^- 量の約 30% 程度であり、湖内の NO_3^- の平均寿命は水の滞留時間 (3.7 年) の 1.7 倍であった。この値は、先行研究の摩周湖 (貧栄養湖) や琵琶湖 (中栄養湖) と比べて非常に長く、猪苗代湖は最近まで湖水が酸性であった影響を受けて、未だに一次生産として消費される量に対して河川などを通じて供給される NO_3^- 量が過剰な状況が続いていると結論付けた。

Quantifying nitrate dynamics in an acidtrophic lake using triple oxygen isotopes as tracers.

*Fumiko Nakagawa¹, Yoshiumi Matsumoto¹, Yusuke Obata¹, Masanori Ito¹, Urumu Tsunogai¹
(¹Graduate School of Environmental Studies, Nagoya University)

三酸素同位体比を指標に加えることで河川水中の硝酸の起源とその挙動に関する理解を深める

○角皆 潤、宮内貴規、大山拓也、小松大祐、中川書子、小幡祐介
(名古屋大学大学院環境学研究科)

硝酸(NO_3^-)は、一次生産(光合成)に必須となる栄養塩の1つであり、制限元素となることも多く、その増減は、生態系に対して影響が大きい。特に河川水中の硝酸濃度は、系内はもちろん、下流に位置する湖沼やダム、沿岸海域の一次生産や生態系構造を直接的に左右する可能性があるため、各河川水中の硝酸濃度が、流域(集水域)内のどのような過程で制御されているのか、知見を深めておく(もしくは、知見を深められるようにしておく)必要がある。しかし、河川水中の硝酸の供給・除去過程は、大気からの沈着や、硝化による生成、同化や脱窒による除去など多様であり、硝酸の起源や挙動を理解するのは容易では無い。さらに農地や都市域等を流域に持つ場合は、人為的な影響もきわめて大きい。

近年になって、河川水などの一般水環境中の硝酸の窒素・酸素安定同位体組成($\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 、 $\Delta^{17}\text{O}$)の高感度分析法が確立し、硝酸の起源が高確度・高精度で推定できるようになった。特に同化や脱窒過程で値が変化しない三酸素同位体異常($\Delta^{17}\text{O} = \delta^{17}\text{O} - 0.52 \times \delta^{18}\text{O}$)は有用で、各河川水中の硝酸についてこれを定量化することで、大気沈着由来の硝酸(大気硝酸)と、硝化によって生成する硝酸(再生硝酸)の混合比を、正確に定量化できるようになった。さらに定量化した大気硝酸の混合比をもとに、それが窒素や酸素の安定同位体組成($\delta^{15}\text{N}$ および $\delta^{18}\text{O}$)に与えた影響を差し引くことが出来るので、そこから再生硝酸の起源を高精度で議論することも出来るようになった。

そこで本研究では、①流域の土地利用の変化が河川水中の大気硝酸の混合比や絶対濃度に与える影響を定量的に評価する、②流域の土地利用の変化が河川水中の再生硝酸の同位体組成や起源(一般的な有機体窒素の硝化か、それとも人為起源か)に与える影響を定量的に評価する、の二点を主目的に、琵琶湖の流入河川($n=33$)と流出河川($n=1$)について、その濃度と窒素・酸素安定同位体組成($\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 、 $\Delta^{17}\text{O}$)を、季節変化を含めて1年間に渡って調べた。琵琶湖は南部を中心に都市化が進行する一方で、東部は農地(水田)が広がり、さらに北部は森林が広がるなど、流入河川の流域環境は河川間で大きく変化するため、流域の土地利用の変化が与える影響を評価するのに都合が良い。同様の試みは、同じ場所で過去にも実施されているが(Ohte et al., 2010)、今回は三酸素同位体異常を新規に測定項目に加えることで、定量結果の高精度化の実現を目指した。

Accurate and precise quantification of atmospheric nitrate in streams draining land of various uses by using triple oxygen isotopes as tracers

*U. Tsunogai, T. Miyauchi, T. Ohyama, D.D. Komatsu, F. Nakagawa, and Y. Obata (Grad. School Environ. Studies, Nagoya Univ.)

Method validation and assessment of selected pesticide residues (Diazinon, Fenarimol, Cyanazine, Isoprothiolane, Simetryn) in water samples from Kurose River, Hiroshima Prefecture, Japan.

○ R.C.G. Chidya¹, S.H.M. Abdel-dayem^{1,2}; K. Takeda¹, H. Sakugawa¹

¹Graduate School of Biosphere Science, Hiroshima Univ., Japan.

²Faculty of Agriculture, Kafrelsheikh Univ., Egypt.

Introduction: Periodical monitoring and assessment of pesticide residues are regarded vital to evaluate their impact on land and aquatic environments. This study evaluated method validation and five pesticide residues Diazinon, Fenarimol, Cyanazine, Isoprothiolane and Simetryn in water samples from Kurose River, Higashihiroshima, Japan. A chemical database search and literature review reveal considerable use of these pesticides in Hiroshima prefecture, hence a need to monitor their levels in the aquatic environments.

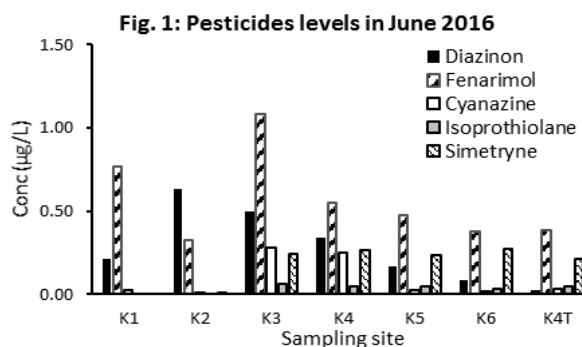
Experimental: The water samples were collected every month (March to June 2016) in selected sites (Namtakiji-K1, Tokumasa-K2, Izumi-K3, Ochiai-K4, tributary at Ochia-K4T, Hinotsume-K5 and Kurose Bunka Centre-K6) in Kurose river. The samples were concentrated with automated solid-phase extraction (SPE) apparatus and analyzed for pesticides by a reverse phase HPLC equipped with UV-Vis detector (model SPD-10AV Shimadzu). Assay validation parameters evaluated include specificity, precision, linearity range, accuracy, limit of detection (LOD) and limit of quantification (LOQ). Mobile phase compositions (Acetonitrile - Milli-Q) with isocratic elution were evaluated to optimize peak signal and retention times (RTs).

Results and discussion: Under respective favorable mobile phase compositions, good linearity was achieved in a range of 10 to 200 µg/L ($r^2 \geq 0.99$), with an accuracy range of $99.81 \pm 4.12\%$ to $100.69 \pm 4.2\%$. The average recoveries at spiked samples (MQ, rain and river water) ranged from 70.5 to 120.6% with a relative standard deviation of $\leq 6.50\%$ ($n=3$). As shown in Table 1, the pesticide residues did not vary significantly with sites and period (months) of measurements. The herbicides Cyanazine and Simetryn registered relatively higher concentration during transplantation of rice (April and May), and correlated well with their application period. The LODs of 7.34, 2.85, 3.63, 6.51 and 4.07 ng/L and LOQs of 24.46, 9.51, 12.10, 21.68, and 13.57 ng/L were obtained for Diazinon, Fenarimol, Cyanazine, Isoprothiolane and Simetryn respectively. Detection of Diazinon, Fenarimol and Isoprothiolane in the water samples might be attributed to other uses, their runoff from residences and plantations in the study area other than rice farming. Sites K3 and K4 showed relatively higher concentrations during the month of June for almost all the pesticides (Fig. 1), hence a need to evaluate their environmental risks.

Table 1: Pesticide concentrations (ranges)

Pesticide	Type	Range (µg/L)
Diazinon,	<i>insecticide</i>	bd - 1.27
Fenarimol,	<i>fungicide</i>	bd - 1.09
Cyanazine,	<i>herbicide</i>	0.01 - 0.28
Isoprothiolane	<i>fungicide</i>	bd - 0.06
Simetryn	<i>herbicide</i>	bd - 0.84

bd: below detection level



富栄養湖沼手賀沼の炭素循環

○時枝隆之¹、葛西眞由子^{1,2}、伊波はるな¹、谷口雄哉^{1,3}、
小菅瞭吾¹、中山典子⁴

(¹ 気象大学校、² 彦根地方気象台、³ 名瀬測候所、

⁴ 東大大気海洋研)

日本を代表する富栄養湖沼千葉県手賀沼において二酸化炭素関連物質の観測を通年で実施することにより、生物生産性の高い富栄養湖沼が大気中温室効果気体濃度に果たす役割を評価する。昨年度本大会において、溶存無機炭酸パラメータの観測結果から、高い生物生産性を有する手賀沼であっても、表面水中二酸化炭素分圧が常に大気に対して過飽和状態にあり、大気への二酸化炭素放出源となっていることを報告した。本講演では、さらに湖水中の有機炭素の観測結果を基に富栄養湖沼における炭素循環像を描き出し、大気二酸化炭素濃度に与える影響の評価を行う。

手賀沼湖内に設けた 20 の観測点で、2014 年 5 月から 2015 年 5 月までに実施した計 7 の観測における表面水中有機炭素 (TOC) は、最大 9.4gC/L で、全試料の平均は 4.3gC/L であった。手賀沼全体の TOC 存在量は、春季に大きく、冬季に小さい季節変動性を有していた。観測ごとの TOC 存在量と有機物生産速度の間にはよい相関関係があった。

手賀沼湖水における TOC の収支を評価した結果、手賀沼湖内に存在する TOC の多くは、手賀沼内での生物により生産されたものであること、湖内で生産された TOC の多くが湖内 (湖水中あるいは湖底堆積物中) で再び溶存無機炭素になっていること、河川による TOC 流出量は TOC 流入量を上回っており、年間でおよそ 300MgC の TOC を正味で流出させていること、などがわかった。

前回大会で報告した溶存無機炭素の収支と合わせると、富栄養湖沼手賀沼は、流入した炭素を大気へと二酸化炭素として放出させながら、そこでの生物の作用により無機態と有機態のプールを何度か行き来させ、やがて河口から流出させている、という炭素循環像を描くことができる。手賀沼はその表面から全球平均の 2 倍に相当する速度 ($140\text{gC}/\text{m}^2/\text{yr}$) で大気へ二酸化炭素を放出させている。しかし、一方で手賀沼は湖内での正味の有機物生産により、無機炭素を直接大気と交換することのできない有機炭素に変換し、さらに湖水の pH を高めることで大気への二酸化炭素放出を自ら抑制している、という大気二酸化炭素濃度への影響を与えていることがわかった。

今後は、手賀沼の湖底堆積物へのアプローチにより総合的な富栄養湖沼の大気二酸化炭素濃度への影響の評価を試みていく。

Carbon budget in eutrophic lake, Lake Tega

* T. Tokieda¹, M. Kasai^{1,2}, H. Inami¹, Y. Taniguchi^{1,3}, R. Kosuge¹ and N. Nakayama⁴

(¹Meteorological College, JMA, ²Hikone Local Meteorological Office, ³Naze Weather Station,

⁴AORI, Univ. Tokyo)

水田土壌の酸化還元特性と
硫化カドミウムの生成と溶解○橋本 洋平¹
(¹ 東京農工大学)

土壌に微量ではあるが普遍的に存在している Cd は、イネに吸収されやすくコメに蓄積することから、日本を含めて世界的にコメの消費量が多い地域における問題となっている。土壌からイネへの Cd の移行には、土壌中での Cd の化学形態が密接に関係しており、土壌の還元に伴う硫化カドミウム (CdS) の生成によってイネへの吸収が抑制されることが、1970 年代から日本の研究者らによって指摘されていた。既往の研究では、土壌溶液中の Cd の化学種を熱力学平衡計算によって推定することによって、Cd の溶解性ならびにイネへの潜在的な移行特性が検討されていた。しかし、土壌の酸化還元電位が理論的に CdS を生成し得る条件であっても、実際の土壌中に CdS が存在しない場合があることが、放射光を光源とする X 線吸収微細構造(XAFS) 分析によって明らかにされた^{1,2}。また、土壌の還元が進行することによって、CdS の生成は促進されるが、その割合は多くても全 Cd の 50%程度であり、他の Cd は土壌の粘土鉱物に吸着して存在していることも確認された^{1,2}。

このように、XAFS 法の普及によって土壌中の Cd を直接分析することが可能になり、水田土壌中の Cd の化学形態に関する知見が蓄積されつつある。これまでの研究において、土壌の酸化還元電位(Eh) の経時的な低下あるいは上昇に伴う CdS の変化を詳細に追跡した例、ならびに土壌の硫黄 (S) の化学種との関係性についての検討はなされていない。このような知見は、イネの栽培した土壌を想定した場合に、Cd の潜在的な利用性を評価するうえで重要になる。既往の研究の多くは、イネが存在しない土壌を対象としているため、イネ根圏土壌における Cd の化学形態と地上部組織への吸収挙動を明らかにすることも重要な課題として挙げられる。これらの未解明な点を明らかにすることを目的として、土壌中の Cd を XAFS 法および X 線蛍光マッピング (μ -XRF) 法を適用した研究を紹介する

分類が同じで S 濃度が異なる土壌、および分類が異なる水田土壌 (黒ボク土、灰色低地土) に、Cd を添加して模擬汚染土壌を調製し、土壌を湛水して還元状態を維持した (29 日間)。その後土壌から排水し、21 日間酸化状態で培養した。CdS の生成に関わる土壌の Eh を継続して測定した。培養中は定期的に土壌を採取し、0.1M HCl 溶出試験(Cd 溶解性の評価)と、土壌中の Cd ならびに S の化学種を XAFS 法によって測定した

(BL01B1 at SPring-8, BL11B at Photon Factory)。イネを栽培した条件でも類似の実験を実施し、イネの栽培期間終了後に根を含む土壌の薄片を作成し、根圏の微小領域における Cd の化学形態と根の位置関係について検討した(BL37XU at SPring-8)。

土壌の S 濃度が異なる場合、S 濃度が高い土壌の方が、還元培養期間を通じて Cd の溶出量が小さく、CdS の存在割合が高いことが XAFS 分析によって確認された。S 濃度が高い土壌では、還元培養後に酸化数の小さい S の化学種の占める割合が大きいことが判明し、CdS の生成量と関係していることが示唆された。

分類が異なる土壌について培養後の CdS の生成を比較したところ、灰色低地土は湛水培養終了時(29 日目)において、CdS の割合が土壌に存在する Cd の約 90%に達していた。しかし、黒ボク土では CdS の生成割合が 50%程度であった。CdS の生成割合の違いは、土壌の Eh 値が還元領域 (<0 mV) を遷移した期間の長さに起因すると考えられる。その後の落水培養(酸化過程)においても、CdS の溶解は土壌 Eh の上昇と調和的な挙動が見られた。土壌から排水し酸化が進んだ環境では(50 日)、黒ボク土での CdS は同定されなかったが、灰色低地土では Cd の 30%が CdS として残存していた。土壌溶液中に溶存している S の濃度は、期間全体を通じて灰色低地土が高く推移したことが、CdS の生成を促した要因であると推測されるが、他の要因を排除するものではない。これらの結果から、土壌の CdS の生成は、酸化還元電位が最も重要な規定要因であること、ならびに S の化学種がより還元的である方が促進されることが明らかにされた。

イネを栽培した土壌の Cd は、根の周囲に集積していることが μ -XRF 分析によって確認された。イネの根は通気組織があり、地上部組織から酸素が送り込まれるため、根圏土壌は微視的にみると酸化的な環境であることが考えられる。しかし、土壌の水分状態に関わらず、CdS がイネの栽培期間を通じて根圏土壌で確認された。土壌から水を排除し含水率を低下させた酸化的な土壌であっても、土壌の還元時に生成した CdS が残存しつづけていることも確認された。ただし、残存していたのは CdS の他に、土壌中における亜鉛(Zn) と Cd の固溶体 ($\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$) である可能性も考えられる。

参考文献:

- 1 Hashimoto, Y., Yamaguchi, N., 2013. Soil Sci. Soc. Am. J. 77, 1189-1198.
- 2 Furuya, M., Hashimoto, Y., Yamaguchi, N. 2016. Soil Sci. Soc. Am. J. (in press)

【はじめに】 風化花崗岩を主体とするイオン吸着型鉱床は、(i) 容易に希土類元素 (REE) を抽出できる、(ii) 相対的に重 REE の割合が高い、(iii) ウラン・トリウムなどの放射性元素を含まない、などの利点があり、REE 資源の主要な供給国である中国においても優れた REE 資源として高い重要性を持つ。このタイプの鉱床でなぜ REE が高い抽出特性を持つかなど解明する上で、REE の化学種を解明することは重要である。また風化の程度が異なるイオン吸着型鉱床において、REE の抽出率、化学種、REE パターンの特徴などを系統的に調べることは、風化花崗岩がレアアースのイオン吸着型鉱床となる条件を特定することにつながる。そのため本研究では、風化花崗岩中の REE の化学種を解明し、どのような風化花崗岩が REE のイオン吸着型鉱床になるかを調べた。

【試料・実験】 国内各地 (広島花崗岩、土岐花崗岩など) および気候帯の異なるスリランカ各地で採取された花崗岩を分析に用いた。全岩鉱物組成は XRD により調べた。蛍光 X 線分析による主要元素組成から Chemical Index of Alteration (CIA) などの風化の程度を表す指標を得た。全岩 REE 濃度および塩化アンモニウム溶液による抽出率を ICPMS 分析から得た。試料中のイットリウム (Y) の K 吸収端 EXAFS から、REE の化学種を推定した。局所的な REE の分布および鉱物組成は、 μ -XRF-XRD 分析により推定した。さらにレーザーアブレーション ICPMS 法により局所の REE パターンを測定した。

【結果・考察】 今回調べた風化花崗岩は、CIA 値が 55-100 の間に分布しており、幅広い範囲で異なる風化の程度を示す試料を分析したといえる。CIA 値が 60 以下の健岩では REE の抽出率は 10%以下で、殆ど抽出されなかった。CIA 値が 55 から 75 程度に増加するに応じて、REE の全濃度は概して増加し、REE 抽出率も 90%程度まで増加した。これらの試料では、スメクタイトなどの 2:1 型粘土鉱物が多く含まれ、負の Ce 異常の程度も増加した。さらに μ -XRF-XRD 分析から、REE 濃集部に 2:1 型粘土鉱物が存在することが分かった。これらは、負の Ce 異常を示す REE パターンにより特徴づけられる REE が、2:1 型粘土鉱物に固定されることで説明できる。このような風化花崗岩中の Y の化学種は、主に水和イオンが吸着された外圏錯体であることが EXAFS 分析から分かった。全体に占めるこの外圏錯体の増加と共に抽出率の増加がみられ、外圏錯体の生成が高い抽出率を生む要因と考えられた。一方、特にスリランカの試料では、CIA 値が 100 に近い値を示す試料があり、粘土鉱物としてスメクタイトに代わりカオリナイトやギブサイトが観察された。これら試料では、REE 全濃度と REE 抽出率が共に低下し、負の Ce 異常の程度も小さくなった。以上をまとめると、風化の進行により花崗岩の CIA 値が 55 付近から 75 程度に増加すると REE 全濃度や REE 抽出率が増加するが、さらに風化が進行し CIA 値が 75 から 100 近くにまで至ると REE 全濃度や REE 抽出率は逆に減少する。前者のような中程度の風化は温帯の気候帯でみられるが、後者のような強風化は高温多雨な熱帯地域で生じ、生成する二次鉱物の違いから、REE のイオン吸着型鉱床は中国や日本のような温帯地域に特徴的に存在することが示唆される。

Characteristics of weathered granitic rocks as ion-adsorption ore of rare earth elements

* Y. Takahashi and T. Honda (The Univ. of Tokyo)